

09/28/2005 17:11 FAX 513 489 6030

ATTORNEY AT LAW

→ PTO CENTRAL

011

RECEIVED  
CENTRAL FAX CENTER  
SEP 28 2005

DT14 Rec'd PCT/PTO 03 OCT 2004

APPLICANT: Mats SUNDBERG et al. DKT NO: 1737  
FOR: METHOD OF MAKING A HEATING ELEMENT OF MOLYBDENUM  
SILICIDE TYPE

RECEIVED:

TRANSMITTAL LETTER (2 pages)  
CREDIT CARD PAYMENT FORM (1 page)  
APPLICATION DATA SHEET (3 pages)  
SPECIFICATION - (8 pages) (PCT/SE03/00556)  
w/ International Publication Cover Sheet - (1 page) (WO 03/087016 A1)  
PRELIMINARY AMENDMENT - (7 pages) w/Abstract (1 page)  
w/Attachment A (7 pages)  
w/Attachment B (7 pages)  
INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT (2 pages)  
w/Information Disclosure Citation in an Application (1 page)  
w/International Search Report (2 pages)  
w/International Preliminary Examination Report (5 pages)  
w/2 Foreign Referees

10/510144

Express Mail Label No.: ER 593022733 US

BEST AVAILABLE COPY

**PATENT SPECIFICATION**  
NO DRAWINGS



**899,464**

Date of Application and filing Complete Specification June 19, 1959.

No. 21165/59.

Application made in Sweden (No. 6752) on July 16, 1958.

Complete Specification Published June 20, 1962.

Index at acceptance:—Classes 82(1), A8(A1:A2:H:Q:U:W:Y:Z2:Z12), A(10:11), AX; 37, K(1D6:2RX), K2S(1:6:7:17:20:26), K2SX; and 39(3), H(2E4H:3C).

International Classification:—C22c, H01m, H05b.

**COMPLETE SPECIFICATION**

**Improvements in or relating to Thermo-couples made with  
Thermo-electric Alloys**

We, AKTIEBOLAGET KANTHAL, of Hallstahammar, Sweden, a corporation duly organized and existing under the laws of the Kingdom of Sweden, do hereby declare the

invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

10 This invention relates to a thermo-couple, one leg of which is formed from a thermo-electric alloy which is particularly suitable for use at very elevated temperatures, and which consists of an intermetallic composition containing molybdenum, silicon and aluminum.

It is known (J. Appl. Phys. 1953) that MoSi exhibits a thermo-electric effect within the range from  $-60^{\circ}\text{C}$ . to  $+600^{\circ}\text{C}$ . with respect to platinum, which nearly corresponds to that of copper. It is therefore known to use the highly temperature-resistant molybdenum disilicide as a thermo-couple. It is also known (British Patent Specification No. 739,693) that molybdenum disilicide with 30—40% of Si and certain other constituents may be used in thermo-couples at elevated temperatures. The suggested other constituents are titanium silicide, tungsten silicide, chromium silicide, aluminum oxide, thorium oxide, titanium oxide, zirconium oxide, and silicon carbide. Furthermore, it is known that up to 25% of the silicon atoms of the molybdenum disilicide may be substituted by carbon, boron or nitrogen.

The thermo-electric alloy forming the positive leg of the thermo-couple of the present invention is distinguished from such previously used alloys in that it is a molybdenum disilicide alloy, wherein 20—60 percent of the silicon atoms have been substituted by atoms of aluminum. The crystal

structure of the molybdenum disilicide, which is normally of the C 11 lattice type, becomes entirely converted into the C 40 lattice or chromium silicide type. This modification of the crystal structure surprisingly results in the production of a considerable thermo-electric effect by the alloy used according to the present invention, as compared with pure MoSi, for example. Other advantages are high mechanical strength, oxidation resistance and resistance to thermal shocks. By variation of the Al-content, variations in the thermo-electric effect may be obtained which are not necessarily accompanied by serious deterioration of the mechanical or chemical properties. In this respect, the alloys according to the present invention are distinguished from the previously known thermo-electric molybdenum silicide base alloys. A thermo-couple according to the invention, which is suitable for use at elevated temperatures in oxidising atmospheres, thus comprises at least one leg which contains a thermo-electric alloy as described above. Preferably, such a thermo-couple has a positive leg containing the said alloy, and a negative leg containing molybdenum disilicide.

An alloy is described in British Patent Specification No. 731,616 for use as a high temperature electrical resistance, which has the weight composition: molybdenum 50—54%, silicon 15—43%, and aluminum 1—35%. This alloy has not hitherto been known to have any thermo-electric properties, however.

The thermo-electric alloy used according to the invention may also, if desired, include one or more other metals, in which case up to a maximum of 50 per cent of the molybdenum atoms are substituted by atoms of one or more of the metals Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V, W and Cr. Thus, the composition of these thermo-electric alloys may be written:—

[Price 4s. 6d.]

Price 25p

**BEST AVAILABLE COPY**

( $\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$ ) ( $\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y$ )<sub>2</sub> wherein  $0.2 < x < 0.6$  and  $0 < y < 0.5$  and M is one or more of the other metals specified.

The legs containing the thermo-electric alloy of thermo-couples according to the invention are preferably made by a powder metallurgy process by sintering after admixture of a ceramic binding substance. Preferably, the ceramic binding substance is composed essentially of very finely powdered silica, preferably in the form of a glass. However, it may also contain other oxides or silicon carbide. Conveniently, the final sintering is carried out in air, in which case a certain internal oxidation takes place. The ceramic component should preferably not exceed 30 percent by weight of the material.

Thermo-couples according to the invention may also advantageously be used as heating resistors for producing high temperatures. In such a case, the element is coupled to serve as thermo-couple only for the short periods when the thermo-voltage is measured and to serve as an electrical heating resistor for the remaining periods. The resulting thermo-voltage may be used in practice for controlling the current supply to the resistor through a relay. Preferably, the welded joint between the two legs should be disposed internally of the furnace, at or adjacent a lead-in electrode, so that it is not subjected to higher temperatures than those of the furnace room.

The following example illustrates a practical embodiment of a thermo-couple according to the invention for use at 1600° or 1700° C:

Positive leg: 4% by weight  $\text{SiO}_2$ , 96% by weight alloy of the following composition ( $\text{Mo}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}$ ) ( $\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ ).

Negative leg: 9% by weight  $\text{SiO}_2$ , 91% by weight  $\text{MoSi}_2$ .

The thermo-electric effect increased rapidly with the temperature and attained the following values:-

800° C. 10 millivolts

1000° C. 14 "

1200° C. 19 "

1400° C. 24 "

1600° C. 31 "

Both legs were 6 mm cylindrical rods, made by extrusion and sintering, and joined by resistance butt welding. The more oxidation-resistant negative leg may alternatively be formed as a tube which is closed at one end and surrounds the rod-shaped positive leg.

The above disclosed combination may also be used as an electrical heating resistor and should then have the following dimensions: The positive leg is formed as a hair pin,

whereof one portion is of 6 mm diameter and acts as glowing zone. One end of the loop is enlarged to 14 mm and is long enough to extend out from the furnace as a cold lead-in electrode. The other end is welded to a 9 mm negative leg which is similarly elongated to act as a cold lead-in electrode. As, the alloy forming the negative leg has about half as high a specific resistance at 1600° C. as the alloy forming the positive leg, this lead-in electrode remains cool enough without special cooling devices. For the same reason, the welded joint attains the same temperature as the furnace room, provided it is disposed at a suitable place in the furnace, notwithstanding the fact that it is disposed adjacent the hot glowing zone.

#### WHAT WE CLAIM IS:-

1. A thermo-couple which is suitable for use at elevated temperatures in oxidizing atmospheres, having at least one leg which comprises a thermo-electric molybdenum disilicide alloy having the crystal structure C 40 (CrSi<sub>2</sub>-type) in which 20-60 percent of the silicon atoms have been substituted by aluminum atoms.

2. A thermo-couple according to Claim 1, having a positive leg containing the thermo-electric alloy, and a negative leg containing molybdenum disilicide.

3. A thermo-couple as claimed in Claim 1 or 2, in which the thermo-electric alloy is of the composition ( $\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$ ) ( $\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y$ ), wherein M is one or more of the metals Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, V, W, Cr, x is between 0.2 and 0.6 and y is between 0 and 0.5.

4. A thermo-couple as claimed in Claim 3, in which the alloy has the composition ( $\text{Mo}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}$ ) ( $\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ ).

5. A thermo-couple as claimed in any preceding claim, in which the thermo-electric alloy is in powder form sintered in the presence of a ceramic binding agent.

6. A thermo-couple as claimed in Claim 5, in which the binding agent comprises not more than 30% of the material constituting the leg.

7. A thermo-couple as claimed in Claim 5 or 6, in which the binding agent comprises finely-divided silica.

8. A thermo-couple as claimed in Claim 7, in which the binding agent is a glass.

9. A thermo-couple according to Claim 1, substantially as hereinbefore described.

POLLAK, MERCER & TINCH,  
Chartered Patent Agents,  
Audrey House, Ely Place,  
London, E.C.1,  
Agents for the Applicants.

Leamington Spa: Printed for Her Majesty's Stationery Office by the Courier Press.—1962.  
Published at The Patent Office, 25, Southampton Buildings, London, W.C.2, from which copies may be obtained.

BEST AVAILABLE COPY



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT  
PATENTSCHRIFT NR. 179100

Ausgegeben am 10. Juli 1954

Kl. 40 b, 15/01

**METALLWERK PLANSEE GESELLSCHAFT M. B. H. IN REUTTE (TIROL)**  
**Hochwarm- und zunderfester Werkstoff für Heizleiter und Verfahren zu dessen Herstellung**

Angemeldet am 24. August 1951. — Beginn der Patentdauer: 15. Dezember 1953.

Als Erfinder werden genannt: Dr. phil. Richard Kieffer in Reutte (Tirol), Dipl. Ing. Dr. techn. Kamilo Konopicky in Millstatt (Kärnten) und Dipl. Ing. Friedrich Benesovsky in Reutte (Tirol).

Werkstoffe für hohe Temperaturen, insbesondere für Heizleiter, werden bekanntlich aus hochschmelzenden Metallen, Metallocidkarben, Graphit usw. aufgebaut. Während die hochschmelzenden Metalle und Graphit nur unter Schutzgas oder reduzierenden Arbeitsbedingungen verwendet werden können, kann man aus Siliziumkarbid bestehende Widerstandskörper auch an Luft bzw. in oxydierender Atmosphäre verwenden.  
 10 Die Anwendung von Schutzgas schränkt den Einsatz der oben erwähnten Widerstandskörper dadurch ein, daß man einerseits häufig an komplizierte Ofenbauarten, gebunden, andererseits die reduzierende Ofenumosphäre keineswegs immer  
 15 erwünscht ist. Heizleiter aus Siliziumkarbid haben wieder den Nachteil, daß sie sehr spröde sind und im Betrieb den Widerstand ändern.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, zunderfeste Werkstoffe für Heizleiter aus hochschmelzenden Metallen mit metallischen und nichtmetallischen, zunderfesten Deckschichten aufzubauen. So wurde beispielsweise versucht, Molybdän-Heizleiter mit Aluminium-Silizium-Deckschichten zu versehen, die durch Oxydation nachfolgend in Silumin-Schichtschichten übergeführt wurden. Solche Heizleiter haben den Nachteil, daß im Falle einer Verletzung der Deckschicht der Heizleiter rasch durchbrennt und somit unbrauchbar wird. Neuerdings wurde  
 20 auch vorgeschlagen, bei hochschmelzenden Metallen Deckschichten aus Metalksiliziden anzubringen. Diesen Heizleitern haftet derselbe Nachteil wie den vorgenannten an, daß bei Verletzung der Schichtschicht eine vollkommene  
 25 Zerstörung des gesamten Heizleiters nicht aufzuhalten ist.

Es ist auch bereits bekannt, daß Molybdän-silizid zunderfest ist und selber beim Glühen in einem labilen Sauerstoffstrom keine sichtbaren  
 30 Veränderungen zeigt. Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß Molybdän-silizid auch bei sehr hohen Temperaturen (über 1000° C) genügend zunderfest und mechanisch widerstandsfähig ist, um als Heizleiter verwendbar zu sein. Erfindungsgemäß wird ein hochwarm- und zunderfester Werkstoff für Heizleiter für hohe Temperaturen durchgehend aus einer Molybdän-Silizium-Legierung gebildet, die noch weitere

Zusätze enthalten kann. Von besonderem Vorteil hat sich das Dreistoffsystem Molybdän-Silizium-Aluminium gezeigt, gemäß welchem der Heizleiter, z. B. aus Molybdän-siliziden und Molybdän-aluminiden, oder einer Molybdän-Silizium- und einer Aluminium-Silizium-Legierung oder Molybdän (beispielsweise in Form eines Skelettes) und einer Aluminium-Silizium-Legierung oder Molybdän-aluminid und Silizium aufgebaut sein kann.

Heizelemente gemäß vorliegender Erfindung können auf beliebige Art und Weise hergestellt werden. So ist es möglich, rohr- und stangenartige Körper durch Gießen, vorteilhafter jedoch nach pulvremetalurgischen Verfahren durch Stangpressen und anschließendes Sintern, gegebenenfalls unter Anwendung von Druck, zu erzeugen. Es kann aber z. B. auch ein aus Molybdän, einer Molybdän-Silizium- oder Molybdän-Aluminium-Legierung gebildeter Skelettkörper mit einer Aluminium-Silizium-Legierung getaucht werden.

Im nachfolgenden sei die Erfindung an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Durch Schmelzen oder Heißpressen hergestelltes, pulverisiertes Molybdän-silizid ( $MoSi_2$ ) wird mit Plastifizierungsmitteln versetzt und durch Stangpressen zu Stäben oder Rohren geförm't. Nach dem Ausdampfen des Plastifizierungsmittels werden bei Temperaturen von 1400 bis 1600° C die Preßlinge in einem Hochfrequenzvakuumofen etwa 1–2 Stunden geglüht (gestartet). Man erhält auf diese Weise Sinterkörper mit metallischer Leitfähigkeit, verhältnismäßig großer Festigkeit und sehr hoher Zunderbeständigkeit.

Zur Herstellung eines Werkstoffes auf Molybdän-silizid- und Molybdän-aluminid-Basis wird ein durch Schmelzen gewonnenes Molybdän-Disilizid fein pulverisiert und mit etwa 5% Molybdän-aluminid versetzt. Das Gemisch wird mit einem Plastifizierungsmittel verpreßt, das bei Rotglut ausgetrieben wird. Nach einer Vorwärmung bei etwa 1100° C wird der Heizstab bei einer Temperatur von 1600° C im direkten Stromdurchgang in Vakuum, reduzierender oder in oxydierender Atmosphäre fertiggesintert. Vor der Inbetriebnahme empfiehlt es sich auf alle

**BEST AVAILABLE COPY**

Fälle, den Heizleiter zur Bildung einer festhaftenden, gasdichten Zunderschicht kurzzeitig in oxydierender Atmosphäre zu erhitzen, besonders wenn die Hochsinterung unter nichtoxydierenden Bedingungen stattgefunden hat. Dabei bildet sich nach eventuell geringfügigen Abrauchen von Molybdän-Trioxyd eine quarglasartige Zunderschicht, die tatsächlich festhaftend und gasdicht ist und auch bei mehrhundertstündiger Erhitzung auf Temperaturen zwischen 1350 und 1600° C keine schädliche Oxydation des Grundkörpers zuläßt. Es kann angenommen werden, daß auch das aus dem Aluminid stammende Aluminiumoxyd ebenso wie niedere Molybdenoxyde an der Bildung der festhaftenden Deckschicht teilnehmen.

Der Vorteil hochaluminioxydhaltiger Deckschichten von mehr mulit- oder sillimanitigem Charakter geht aus nachfolgendem Beispiel hervor:

70 Teile Molybdän-Silizid und 30 Teile Molybdänaluminid (ungefähr Zusammensetzung MoAl<sub>2</sub>) werden gemengt und in einer Schlauchpresse zu einem röhrenförmigen Körper verpreßt. Der Preßling wird bei 1200° C in Kohlensäure vorgeheizt und darauf im direkten Stromdurchgang bei etwa 1600° C fertigg-sinternt. Vor der End-sinterung werden zweckmäßig verdickte Enden in Rohrform aufgesetzt und beim Hochsintern mit dem röhrenförmigen Heizleiter verbunden.

Da die Leistungsfähigkeit des erfindungsgemäßen Werkstoffes auf Silizid-Aluminid-Basis bei Verwendung für Heizleiter verhältnismäßig hoch ist, können nur dicke Querschnittsformen wie dicke Stäbe bzw. doppelige Röhre Verwendung finden. In besonders gelegten Fällen ist es zweckmäßig, zur Erhöhung des Widerstandes den Legierungskomponenten Zusätze hochschmelzender Oxyde zu geben, die möglichst mit dem Grundkörper keine Reaktion eingehen. Als solche Oxyde haben sich besonders die bei hohen Temperaturen leitenden Oxyde Zirkonoxyd und Thoriumoxyd, sowie die bei höheren Temperaturen praktisch nicht leitenden Oxyde Aluminiumoxyd, Berylliumoxyd, SiO<sub>2</sub>, je nach Aluminiumoxyd, Berylliumoxyd, SiO<sub>2</sub>, je nach Verwendungszweck bewährt. Am nachfolgenden Beispiel seien diese Verhältnisse weiter erläutert:

Ein Gemenge aus 60% Molybdän-Silizid, 30% Molybdänaluminid und 10% Zirkonoxyd wird in flache Graphitmatrizen mit einer zylindrischen Ausnehmung geschüttet. Die Matrix wird anschließend einer Drucksinterungspräzesse zugeführt und auf das Sintergut nach Erhitzung auf 1400° C ein leichter Druck von etwa 150

bis 200 kg/cm<sup>2</sup> ausgeübt. Die Erhitzung der Matrizen kann im Hochfrequenzfeld oder durch Widerstandserhitzung mit Hilfe der Graphitstempel erfolgen.

Der Erfindungsgegenstand ist jedoch nicht allein auf die Verwendung von Molybdän-Legierungen beschränkt, sondern es kann das Molybdän teilweise durch mindestens ein anderes hochschmelzendes Metall, wie Wolfram, Tantal, Niob usw. oder Chrom ersetzt sein.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Hochwarm- und zunderfester Werkstoff für Heizleiter für hohe Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß er durchgehend aus einer Molybdän-Silizium-Aluminid-Legierung und gegebenenfalls weiteren Zusätzen besteht.

2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einer Molybdän-Silizium-Aluminid-Legierung besteht.

3. Werkstoff nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Molybdän-Siliziden und Molybdänaluminiden besteht.

4. Werkstoff nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einer Molybdän-Silizium- und einer Aluminio-Silizium-Legierung besteht.

5. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er 50–85%, vorzugsweise 60–75% Molybdän und 15–50%, vorzugsweise 25–40% Silizium enthält.

6. Werkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß er neben Molybdän und Silizium noch 1–50% der Gesamtmenge Aluminium enthält.

7. Werkstoff nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Molybdän teilweise durch mindestens ein anderes hochschmelzendes Metall wie Chrom, Tantal, Niob oder Wolfram ersetzt ist.

8. Werkstoff nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß hochschmelzende Oxyde, wie Zirkonoxyd, Thoriumoxyd, Aluminiumoxyd, Berylliumoxyd, Siliziumdioxid einzeln oder zu mehreren in einer Gesamtmenge bis zu 60%, vorzugsweise 20–30% zugesetzt sind.

9. Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus Molybdän, einer Molybdän-Silizium- oder Molybdän-Aluminid-Legierung gebildeter Skelletkörper mit einer Aluminium-Silizium-Legierung getränkt wird.